

Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) **EP 1 162 061 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
12.12.2001 Patentblatt 2001/50

(51) Int Cl.7: **B32B 27/08, B32B 27/34,  
C09J 177/00, C08L 77/00,  
F16L 11/04**

(21) Anmeldenummer: **01113738.7**

(22) Anmeldetag: **05.06.2001**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(72) Erfinder:  
• **Flepp, Albert, Dipl.-Ing. HTL  
7013 Domat/Ems (CH)**  
• **Hoffmann, Michael, Dipl. Kunststofftechniker  
7015 Tamins (CH)**

(30) Priorität: **09.06.2000 DE 10028558  
07.03.2001 DE 10110964**

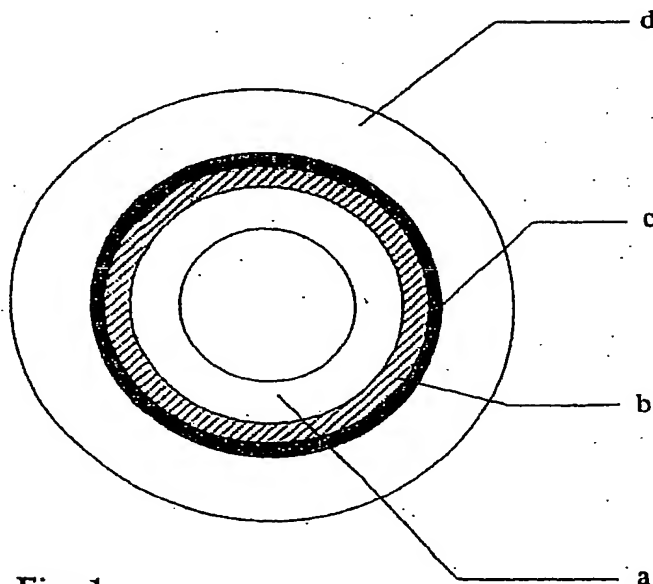
(74) Vertreter: **Becker Kurlig Straus  
Patentanwälte  
Bavariastrasse 7  
80336 München (DE)**

(71) Anmelder: **EMS-Chemie AG  
7013 Domat/Ems (CH)**

(54) **Thermoplastische Mehrschichtverbunde**

(57) Thermoplastischer Mehrschichtverbund, insbesondere in Form eines Mehrschichtschlauchs, eines Mehrschichtrohrs oder eines Mehrschichtbehälters, enthaltend mindestens eine Zwischenschicht aus einer Formmasse auf Basis von Ethylen/Vinylalkohol-Copolymeren zwischen Schichten aus Formmassen auf Basis von Polyamid, wobei die Zwischenschicht über mindestens eine haftvermittelnde Schicht aus einer Form-

masse auf Basis von Polyamid, ausgewählt aus der Gruppe Copolyamid 6/12, Block-Copolyamid 6/12, Polyamid 612, Polyamid 610, Mischung aus Polyamid 6 und Polyamid 12 mit Verträglichkeitsvermittler, Mischung aus Polyamid 6 und Polyamid 11 mit Verträglichkeitsvermittler, mit mindestens einer Nebenschicht aus einer Formmasse auf Basis von Polyamid 12, Polyamid 11, Polyamid 1010, Polyamid 1012 oder Polyamid 1212 verbunden ist.



**Fig. 1**

EP 1 162 061 A1

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft thermoplastische Mehrschichtverbunde, insbesondere in Form eines Mehrschichtschlauchs, eines Mehrschichtrohrs, das insbesondere eine Kraftstoffleitung sein kann, oder eines Mehrschichtbehälters, enthaltend mindestens eine Schicht aus einer Formmasse auf Basis von Ethylen/Vinylalkohol-Copolymeren und Schichten aus Formmassen auf Basis von Polyamid, sowie Verfahren zur Herstellung derselben.

[0002] Die Erfindung betrifft insbesondere Schlauch- oder Rohrleitungen für gasförmige oder flüssige Medien, die aus mehreren Polymerschichten bestehen und eine verbesserte Barrierewirkung speziell gegenüber Kraftstoffen zeigen. Diese Kraftstoffe können auch alkoholische Komponenten aufweisen. Daher betrifft die erfindungsgemässe Mehrschichtkraftfahrzeugrohrleitung auch die Führung von alkoholischen Medien. Diese Rohrleitungen sollen alkoholfest sein, das bedeutet, dass das Kunststoffrohr bei Führen eines Kraftstoffes, der Alkohol enthält, eine störende Längung nicht erfährt. Eine derartige Leitung soll zur praktisch längungsfreien Führung von Superbenzin mit einem Alkoholgehalt von 5 % und gegebenenfalls mehr, geeignet sein. Der Begriff Alkohol meint im üblichen Sprachgebrauch insbesondere Methylalkohol sowie Ethylalkohol und Mischungen davon mit Wasser, aber auch höherwertige Alkohole. Der Begriff alkoholisches Medium bezeichnet in diesem Zusammenhang nicht nur Kraftstoff mit Alkoholzusatz, sondern auch z. B. Flüssigkeiten einer Scheibenwaschanlage oder Druckmedien eines Bremssystems.

[0003] Die bekannten Mehrschicht-Kraftfahrzeug-Rohrleitungen haben schon in den 90er Jahren einem erhöhten Sicherheitsbedürfnis und verschärften Umweltbestimmungen Rechnung getragen als die bislang verwendeten Polyamid-Monorohre. Dies hatte sich auch in den deutschen Normen DIN 73378 sowie DIN 74342 niedergeschlagen.

[0004] Bei Anwesenheit von Alkohol im zu führenden Medium werden störende Effekte ausgelöst. Das mit dem Alkohol direkt in Berührung kommende Polyamid wird angequollen, wobei Massvergrößerungen von 5-10 % auftreten. Das Polyamid wird durch den Alkohol aber auch extrahiert, d. h. Monomere, Oligomere, Weichmacher, Stabilisatoren etc. werden herausgelöst und gehen in das Medium Alkohol über. Dadurch verändern sich die Eigenschaften des Rohres. Überdies können bei tieferen Temperaturen die herausgelösten Monomeren und Oligomeren ausfallen und im Benzinsystem (z. B. in Filtern und Düsen) zu Verstopfungen führen. Dieses Phänomen tritt besonders bei Polyamid 11 und Polyamid 12 auf.

[0005] Die bekannten Mehrschicht-Kraftfahrzeug-Rohrleitungen hatten sich bewährt, solange das Medium, das sie führten, Alkohol nicht enthält.

[0006] Daher könnte man auch daran denken, anstelle des Werkstoffes Polyamid für die Kraftfahrzeugrohrleitungen andere, nämlich alkoholfeste Kunststoffe, einzusetzen. Diese erfüllen jedoch nicht die an medienführende Systeme im Fahrzeugbau gestellten speziellen Anforderungen, die von geringsten Durchlässigkeitswerten der Medien über anspruchsvolle mechanische Beständigkeit mit Kälteschlagfestigkeit von — 40°C bis 100°C bis zu hoher chemischer Beständigkeit bei Einfluss von Streusalz reichen.

[0007] Die oben schon angesprochene deutsche DIN 73378 ist in Europa die wichtigste Norm für Rohre aus Polyamiden für Kraftfahrzeuge. Sie spezifiziert für massgeschneiderte Polyamidtypen Dimensionen, Berstdruck in Abhängigkeit von der Temperatur bis 130°C, Schlagfestigkeit bei 23°C und — 40°C, Stabilisierung, Weichmachergehalt, Flexibilität (Zug-E-Modul) und Polyamidcharakteristik mit festgelegten Kurzbezeichnungen. Festzustellen ist, dass schon in dieser sehr alten DIN 73378 für unter der Karosserie verlegte Rohre nur modifizierte Polyamid 12- und Polyamid 11-Materialien zugelassen werden.

[0008] Auch in den USA (SAE J 844d und J 1394), Grossbritannien (BS 5409) und Japan (JASO M 301) sind nur modifizierte Polyamid 12- und Polyamid 11-Typen, z. B. für Bremsleitungen und Rohrwendeln zugelassen.

[0009] Die Standard-Anforderungen für die heutigen Kraftstoffleitungen (SAE J 2260) sind, wie oben angeführt wurde, vielfältig. Neben den typischen mechanischen und chemischen Polyamidmerkmalen müssen heutige Kraftstoffleitungen aus Umweltschutz- und Gesundheitsgründen höchste Barriereigenschaften gegenüber flüchtigen organischen Verbindungen aufweisen. Gemäss heutigem Stand der Technik besteht eine Kunststoffkraftstoffleitung für Personewagen aus mehreren Materialschichten. Dabei werden gezielt Eigenschaften von mehreren Polymeren kombiniert. Dies geschieht im Wege der Coextrusion. Es ist dabei notwendig, dass die einzelnen Schichten, die im direkten Kontakt zueinander stehen, verträglich sind, um somit eine gute Haftung während der ganzen Lebensdauer des Bauteils zu erreichen. Zwischen nicht verträglichen Polymeren ist deshalb der Einsatz eines Haftvermittlers notwendig.

[0010] Polyamide, insbesondere Polyamid 11 (PA 11) oder Polyamid 12 (PA 12), sind wegen der guten mechanischen und chemischen Eigenschaften für diese Anwendungen bevorzugt als Material für Rohraussenschichten im Einsatz. Obwohl Polyamide für sich alleine gute mechanische Eigenschaften, insbesondere gute Zähigkeit aufweisen, genügt die Sperrwirkung gegenüber alkoholischen Kraftstoffen nicht. Insbesondere polare Substanzen können leicht durch Polyamide migrieren. Dies ist beispielsweise bei Kraftstoffleitungen, in denen alkoholhaltiger Kraftstoff geführt wird, äusserst nachteilig. Dies ist im Hinblick auf die in den letzten Jahren aufkommenden Umweltschutz- und Sicherheitsüberlegungen unerwünscht.

[0011] Es wurden deshalb Entwicklungen durchgeführt, um Mehrschichtrohre mit verbesserten Barrierschichten herzustellen. Als Barrierschichten kommen heutzutage üblicherweise Fluorpolymere wie PVDF und ETFE als Barriere

zur Anwendung. Diese Materialien sind jedoch teuer. Auch beim Einsatz von sehr dünnen Schichten aus diesem Material entstehen Materialkosten für das Gesamtrohr, die 40—60 % höher liegen als bei einem Einschichtrohr aus PA 11 bzw. PA 12. Beim Einsatz von Fluorpolymeren müssen zudem bei der Verarbeitung sowie auch bei der Beseitigung nach dem Einsatz des Produktes für Mensch und Umwelt zusätzliche Sicherheitsvorkehrungen getroffen werden.

**[0012]** Ethylen/Vinylalkohol-Copolymere, abgekürzt auch EVAL genannt, im englischen Sprachraum auch als EVOH bezeichnet, sind als Barrierematerial gegen unpolare und polare Lösungsmittel bekannt und werden als Barrierschichten für Mehrschicht-Kraftfahrzeugleitungen vorgesehen (vgl. DE 35 10 395 A1, DE 38 27 092 C1 und EP 0 428 834 A2). Allerdings werden Mehrschicht-Kraftstoffleitungen mit Ethylen-/Vinylalkohol-Copolymeren als Barrierschichten in der Praxis kaum eingesetzt, da die Verfügbarkeit von EVOH noch vor wenigen Jahren sehr eingeschränkt war. Damit EVOH seine hervorragenden Barriereigenschaften beibehält, muss es vor Feuchtigkeit geschützt werden. Deshalb wird es bevorzugt als Zwischenschicht und nicht in direktem Kontakt mit dem Fluid eingesetzt. Weiterhin ist bekannt, dass EVOH in reiner Form nur in geringen Schichtdicken verwendet werden kann. Ethylen/Vinylalkohol-Copolymere mit den geforderten Barriereigenschaften sind nämlich bekannt als ausserordentlich brüchige Polymere mit nur geringer Reissdehnung.

**[0013]** Gemäss Kunststoff-Taschenbuch, Saechtling, 26. Ausgabe, enthalten typische EVAL-Barriertypen einen VAL-Gehalt von 53 bis 68 Gew.-%. Demzufolge besitzen diese Materialien eine erhebliche Feuchtigkeitsaufnahme-fähigkeit. Es wird beschrieben, dass diese EVAL-Typen bei einem Wassergehalt von 3 bis 8 % die Sperrwirkung verlieren. Saechtling empfiehlt deshalb EVAL als Mehrschichtfolie zwischen PE, PP und PA oder PET einzusetzen.

**[0014]** Es wäre daher wünschenswert, wenn es gelänge, geeignete Polymere zu finden, die gleichzeitig zu EVOH, als auch zu Polyamiden wie PA 11 und PA 12 eines Mehrschichtverbunds eine gute und beständige Haftung ergeben. Die EVOH-Zwischenschicht hat dabei, wie schon in EP 0 428 833 B1 beschrieben, neben ihrer Hauptfunktion als Barrierschicht gegenüber dem Medium (z. B. Kraftstoff) die zweite Funktion, dass aus dieser Schicht und den nach aussen hin angeordneten Schichten Monomere, Oligomere und andere Substanzen nicht im Transportmedium in Lösung gehen (deshalb die Zusatzbezeichnung "Lösungsinhibitorschicht").

**[0015]** EP 0 428 833 B1 (Technoflow), die DE 40 01 125 C1 entspricht, beschreibt fünfschichtige Kraftfahrzeugrohrleitungen für alkoholhaltige Medien, bestehend aus einer Aussenschicht aus den Polymeren PA 11 oder PA 12, einer Zwischenschicht aus PA 6, einer Lösungsinhibitorzwischenschicht aus EVAL und einer Innenschicht aus PA 6. PA 6 und EVAL haften ohne Haftvermittler in direktem Kontakt zueinander. Als fünfte Schicht zwischen PA 6 und PA 12 enthält die beschriebene Leitung einen Haftvermittler auf Polyethylen- oder Polypropylenbasis mit aktiven Seitenketten. Gemäss EP 0 428 833 B1 haben die bevorzugten EVAL-Typen einen Ethylenanteil von 30 bis 45 %. Gemäss EP 0 428 833 B1 sind daher zwei Haftvermittlerschichten, bestehend aus Polyamid 6 bzw. Polyolefin notwendig, um das EVAL mit dem Polyamid 12 zu verblenden.

**[0016]** EP 0 428 834 A2 (Technoflow), die DE 40 01 126 C1 entspricht, beschreibt dreischichtige Kraftstoffleitungen mit Ethylen/Vinylalkohol-Copolymer (EVAL) als Innen-, PA 11 oder PA 12 als Aussenschicht. Als Haftvermittler zwischen EVAL und Polyamid 11 oder 12 wird Polyethylen oder Polypropylen mit aktiven Seitenketten vorgeschlagen.

**[0017]** DE-OS 35 10 395 (Technoflow) beschreibt dreischichtige Kraftstoffleitungen mit Ethylen/Vinylalkohol-Copolymer (EVAL) als Alkoholbarriere. DE-OS 35 10 395 sieht bereits die Notwendigkeit, EVAL vor Feuchtigkeitsaufnahme zu schützen. Als Lösung für diese Zwecke wird Polyamid und im speziellen PA 11 und PA 12 als Wassersperrschicht vorgeschlagen. Zwischen EVAL und PA 11 oder PA 12 ist gemäss DE-OS 35 10 395 kein Haftvermittler vorgesehen. Damit wird aber in der Praxis keine genügende Haftung zwischen den Schichten erreicht. Als Folge delaminieren die Schichten des Rohres und es verliert dadurch seine mechanischen Eigenschaften.

**[0018]** Die Firma Kuraray Co., Ltd. beschreibt in der Produktbroschüre: "KURARAY EVAL RESIN", Okt. 92, dass eine gute Haftung zwischen EVAL und "Nylon" ohne Haftvermittler angeblich möglich sei, hingegen bei Polyolefinen ein Haftvermittler notwendig sei. Sowohl Technoflow in DE-OS 35 10 395 als auch Kuraray gehen dabei auf die speziellen Haftungsprobleme zwischen EVOH und PA 12 nicht ein.

**[0019]** In JP 07-308996 werden Mehrschichtverbunde mit EVOH-Barrierschichten beschrieben, jedoch mit dem Hinweis, dass diese den Nachteil haben, dass durch Spannungsrisse im EVOH die Barriere Wirkung abnimmt. Dieser Nachteil kann gemäss JP 07-308996 dadurch überwunden werden, dass man dem EVOH eine gewisse Menge Copolyamid 6/12 zumischt. Bei weniger als 10 Gew.-% Copolyamid 6/12 in der Mischung wird jedoch die Spannungsrissebeständigkeit ungenügend, während bei mehr als 50 Gew.-% Copolyamid 6/12 die Barriereigenschaften schlechter werden. Gemäss JP 07-308996 werden auch Mehrschichtverbunde mit zwei bis sieben Schichten beschrieben. Zu den weiteren thermoplastischen Schichten wird erläutert, dass diese unter anderem auch aus Polyamid oder Polyester aber auch aus Mischungen von Polyamid 6 mit Polyolefinen bestehen können. Weiterhin wird in JP 07-308996 ausgeführt, dass im Copolyamid 6/12 ein Copolymerisationsverhältnis von Caprolactam zu Laurinlactam in einem Bereich von 85:15 bis 55:45 bevorzugt wird.

**[0020]** In EP 0 731 308 B1 (ELF ATOCHEM) werden Mehrschicht-Kraftfahrzeugrohrleitungen beschrieben mit einer Innenschicht aus einem modifiziertem Polyamid, in welchem ein Polyolefin als Schlagzähmodifikator dispergiert ist. Die Polyamidmatrix aus Polyamid 6 macht den Hauptbestandteil (65 Teile) aus. Darin ist ein Copolymer aus Ethylen/

Buten sowie ein Copolymer aus Ethylen/Ethylacrylat/Maleinsäureanhydrid dispergiert. Die Aussenschicht der Rohrleitung besteht aus Polyamid 12; eine EVOH-Schicht ist zwischen der Inneren und äusseren Schicht und einer weiteren Haftvermittlerschicht angeordnet.

[0021] EP 0 617 219 A2 (Technoflow) beschreibt mehrschichtige, durch Coextrusion hergestellte Kraftfahrzeugrohrleitungen, die als Sperrschichtkunststoffe EVOH, Polyamid und/oder PBT enthalten. Gemäss EP 0 617 219 muss aber mit mindestens zwei dünnen Sperrschicht/Laminatfilmen gearbeitet werden, die vom Material her gleich oder unterschiedlich sein können, und diese Sperrschichtfilme werden durch Haftvermittlerfilme in Verbund gebracht. Durch diesen Mehrschichtaufbau des Laminates ist es möglich, dass auch bei spröden Sperrkunststoffen erhebliche Biegeverformungen eines derartigen Rohres möglich sind, insbesondere wenn die Haftvermittlerfilme Schubspannungsausgleichend eingerichtet sind.

[0022] US 5,469,892 (ITT) beschreibt Kraftstoffleitungen mit mindestens drei Schichten und einem gewellten Bereich, d. h. gewellten Wandungen. Die Kraftstoffleitungen können bis zu maximal fünf Schichten aufweisen. Als bevorzugtes Material für die Aussenschicht wird Polyamid 12 genannt; Polyamid 6 wird als bevorzugtes Material für die Innenschicht aufgeführt, welches überdies elektrisch leitfähig ausgerüstet sein kann. Das Mehrschichtrohr gemäss US 5,469,892 kann auch Zwischenschichten enthalten, die nicht aus Polyamid bestehen und Barriereigenschaften gegenüber Kohlenwasserstoffen aus dem Kraftstoff aufweisen. Als Barrierschicht wird eine PBT- und/oder EVOH-Schicht erwähnt.

[0023] US 5,460,771 (ITT), die EP 0 743 894 B1 bzw. DE 695 14 645 T2 entspricht, beschreibt ein Verfahren zur Wellrohrherstellung von drei- oder mehrschichtigen gewellten Rohren für den Kraftstofftransport. Als Material für die Innenschicht werden neben Fluorpolymeren auch verschiedene Polyamide (PA 6, PA 11, PA 12) aufgeführt; während die Aussenschicht aus Polyamid 12 oder Polyamid 11 bestehen kann. Alternativ zu Fluorpolymer-Barrierschichten können dazwischen liegende Barrierschichten aus EVOH bestehen. Zum Problem der mangelnden Haftung zwischen EVOH und PA 12 bzw. PA 11 werden aber keine Vorschläge gemacht.

[0024] In der KFZ-Industrie werden zur Erreichung rationeller Montageabläufe vorgeformte Kraftstoffleitungen eingesetzt. Zu diesem Zweck werden die Kunststoffrohre thermogeformt, d. h. unter Wärmeeinwirkung bleibend verformt. Bevorzugt wird dieser Prozess mit Heissluft, Öl, Infrarot oder Wasserdampf durchgeführt. Eine hohe Wirtschaftlichkeit wird mit Dampf mit Temperaturen im Bereich von 140° C bis 160° C erreicht. Diese hohe thermische Belastung erfordert aber eine optimale Haftungsfestigkeit und Temperaturbeständigkeit der verwendeten Rohrmaterialien.

[0025] Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, einen preiswerten thermoplastischen Mehrschichtverbund, das heisst insbesondere eine Mehrschichtkraftstoffleitung mit Barriere Wirkung für die Automobilindustrie, ohne den Einsatz von Fluorpolymeren bereitzustellen, wobei eine einfache Herstellung und Weiterverarbeitung ermöglicht wird. Insbesondere soll auch bei einer hohen thermischen Belastung, wie es z. B. beim Thermoformen der Fall ist, eine optimale Haftfestigkeit und Temperaturbeständigkeit der verwendeten Rohrmaterialien gegeben sein.

[0026] Die obige Aufgabe wird durch den thermoplastischen Mehrschichtverbund gemäss den Merkmalen von Anspruch 1 sowie durch das Verfahren gemäss Anspruch 11 gelöst.

[0027] In den Unteransprüchen sind vorteilhafte Ausführungsformen der Erfindung enthalten.

[0028] Die Erfinder haben überraschenderweise festgestellt, dass Polyamide aus der Gruppe aus Copolyamid 6/12 mit 60 bis 80 Gew.-% Caprolactamanteil (im folgenden als Polyamid 6-Anteil bezeichnet), Block-Copolyamid 6/12, Homopolyamid 612 (= Polyamid 612), Polyamid 610, einer Mischung aus Polyamid 6 und Polyamid 12 mit Verträglichkeitsvermittler, einer Mischung aus Polyamid 6 und Polyamid 11 mit Verträglichkeitsvermittler, gleichzeitig eine gute, beständige und dauerhafte Haftung sowohl zu EVOH als auch zu Polyamid 12 oder Polyamid 11 sicherstellen. Beim Copolyamid 6/12 ist ein Polyamid 6-Anteil von 65 bis 80 Gew.-% besonders bevorzugt.

[0029] Die vorliegende Erfindung betrifft daher thermoplastische Mehrschichtverbunde, enthaltend mindestens eine Zwischenschicht aus einer Formmasse auf Basis von Ethylen/Vinylalkohol-Copolymeren zwischen Schichten aus Formmassen auf Basis von Polyamid, sowie mindestens auf einer Seite der Zwischenschicht eine Nebenschicht aus einer Formmasse auf Basis von Polyamid 12, Polyamid 11, Polyamid 1010, Polyamid 1012 oder Polyamid 1212, wobei zwischen der mindestens einen Nebenschicht und der Zwischenschicht eine haftvermittelnde Schicht aus einer Formmasse auf Basis von Polyamid, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Copolyamid 6/12, mit einem Polyamid 6-Anteil von 60 bis 80 Gew.-%, Block-Copolyamid 6/12, Polyamid 612, Polyamid 610, einer Mischung aus Polyamid 6, Polyamid 12 und einem Verträglichkeitsvermittler, einer Mischung aus Polyamid 6, Polyamid 11 und einem Verträglichkeitsvermittler, angeordnet ist, und wobei der Polyamid 6-Anteil in der haftvermittelten Schicht wenigstens 60 Gew.-% beträgt.

[0030] Erfindungsgemässe Mehrschichtverbunde enthalten mindestens eine Zwischenschicht aus einer Formmasse auf Basis von Ethylen/Vinylalkohol-Copolymeren zwischen Schichten aus Formmassen auf Basis von Polyamid (wobei unter dem Begriff Polyamid Homopolyamide, Copolyamide und Mischungen aus Homopolyamiden und/oder Copolyamiden verstanden werden), wobei die Zwischenschicht auf mindestens einer Seite über eine haftvermittelnde Schicht aus einer Formmasse auf Basis der im vorangegangenen Absatz aufgeführten Polyamide, insbesondere auf Basis von Polyamid 6, mit mindestens einer Schicht aus einer Formmasse auf Basis von Polyamid 12 oder Polyamid 11

verbunden ist. Neben Polyamid 12 oder Polyamid 11 können in letzterer Schicht auch Polyamid 1010, Polyamid 1012 oder Polyamid 1212 verwendet werden, die gegenüber EVOH auch eine ungenügende Haftung aufweisen.

[0031] Die erfindungsgemässen Mehrschichtverbunde können die Form eines Mehrschichtschlauchs, eines Mehrschichtrohrs oder eines Mehrschichtbehälters aufweisen.

[0032] In Bezug auf die EVOH-Zwischenschicht kann der Schichtenaufbau auf den beiden Seiten unterschiedlich oder gleich sein.

[0033] Bei Verwendung einer der erwähnten Polyamid-Mischungen als haftvermittelnde Formmasse beträgt der Anteil an Polyamid 6 bevorzugt zwischen 25 und 80 Gewichtsteile, bezogen auf 100 Gewichtsteile beider Polyamide zusammen.

[0034] In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung wurde, um beim Thermoformen Einschränkungen zu vermeiden, darauf geachtet, dass der Schmelzpunkt der haftvermittelnden Polyamide oberhalb 150°C liegt.

[0035] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht der thermoplastische Mehrschichtverbund aus einer inneren Schicht (a) aus einer Formmasse auf Basis von Polyamid 6, Polyamid 46, Polyamid 66, Polyamid 69, Polyamid 610 oder Polyamid 612, welche direkt an EVOH haften, gefolgt von einer Schicht (b) aus einer Formmasse auf Basis von Ethylen/Vinylalkohol-Copolymeren, einer Haftvermittlerschicht (c) aus einer Formmasse auf Basis der genannten haftvermittelnden Polyamide, wobei im Fall von Copolyamid 6/12 der Polyamid 6-Anteil 60 bis 80 Gew.-% beträgt, und einer Außenschicht (d) aus einer Formmasse auf Basis von Polyamid 12 oder Polyamid 11 (vgl. Anspruch 8).

[0036] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Innenschicht (a) mit Antistatika wie Russ, Karbonfasern, Graphitfasern, Metallpulver oder -fasern etc. ausgestattet, so dass die Innenschicht elektrisch leitfähig wird. Zu diesem Zweck kann aber auch eine zusätzliche fünfte, dünne, durch Antistatika elektrisch leitfähig gemachte Innenschicht auf Basis der Polyamide von Schicht (a) vorgesehen werden. Eine solche zusätzliche innerste Schicht ist billiger als die dickere Schicht (a) antistatisch auszurüsten.

[0037] Auch im Rahmen von Anspruch 1 ist es selbstverständlich möglich, die Innenschicht des Mehrschichtverbunds, die nicht auf die vorgängig unter (a) genannten Polyamide beschränkt ist, antistatisch auszurüsten. So ist zum Beispiel auch ein sozusagen symmetrischer Aufbau mit 5 Schichten möglich, mit EVOH als Mittelschicht und PA 12 als Außen- und Innenschicht, jeweils mit einer erfindungsgemässen Haftvermittlerschicht dazwischen. Die Polyamid 12-Innenschicht kann dabei elektrisch leitfähig, insbesondere mit Karbonfasern oder Leitruss, ausgestattet sein.

[0038] Die Polyamid-Formmassen des erfindungsgemässen thermoplastischen Mehrschichtverbundes können weiterhin einen oder mehrere die Schlagzähigkeit verbessernde Kautschuke enthalten.

[0039] Solche Kautschuke, auch Schlagzähmodifikatoren genannt, sind unter anderem beschrieben in EP 0 654 505 A1, von Seite 4, Zeile 38, bis Seite 5, Zeile 58, und aufgrund dieser ausführlichen Aufzählung dem Fachmann bestens bekannt. Gemeinsam ist solchen Schlagzähmodifikatoren, dass sie einen elastomeren Anteil enthalten und mindestens eine funktionelle Gruppe aufweisen, die mit dem Polyamid reagieren kann, beispielsweise eine Carbonsäure- oder Carbonsäureanhydridgruppe.

[0040] Die Herstellung von Schlagzähmodifikatoren geschieht durch Aufpfropfen oder Copolymerisieren der Ausgangspolymeren mit geeigneten reaktiven Verbindungen wie Maleinsäureanhydrid, (Meth-)Acrylsäure oder Glycidyl (meth)acrylat. Oft kann man deshalb Schlagzähmodifikatoren als gepfropfte Copolyolefine umschreiben. Es können auch Mischungen verschiedener Schlagzähmodifikatoren eingesetzt werden.

[0041] Aus der Affinität der Schlagzähmodifikatoren mit Polyamiden aufgrund der funktionellen Gruppen folgt, dass in der erfindungsgemässen haftvermittelnden Schicht im Falle von Polyamidmischungen gerade Schlagzähmodifikatoren gleichzeitig die Rolle des Verträglichkeitsvermittlers übernehmen können. Bevorzugt werden dabei erfindungsgemäss säuremodifizierte Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymere verwendet. Andere geeignete Verträglichkeitsvermittler für die erfindungsgemässe haftvermittelnde Schicht sind z.B. Block-Copolyamide wie Block-Copolyamid 6/12.

[0042] Der Anteil an Verträglichkeitsvermittler in den Mischungen beträgt bevorzugt bis zu 30 Gew.-%, besonders bevorzugt 5 bis 15 Gew.-%.

[0043] Neben den bereits erwähnten Antistatika für die Innenschicht bzw. eine zusätzliche innerste Schicht können die Polyamid-Formmassen auch einen Flammenschutzzusatz sowie weitere Zusatzstoffe wie Pigmente, Oligo- und Polymere, Stabilisatoren und Verarbeitungshilfsmittel sowie Verstärkungsmittel (z.B. Glasfasern) enthalten. Der Anteil an Verstärkungsmitteln kann bis zu 50 Gew.-%, der der Flammenschutzmittel bis zu 15 Gew.-% und der aller übrigen Zusatzstoffe insgesamt bis zu 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die gesamte Formmasse, betragen.

[0044] Als Variante zur Steigerung der Barriereeigenschaften können die Polyamid-Formmassen für die Schichten der erfindungsgemässen thermoplastischen Mehrschichtverbunde mit Schichtsilikaten gefüllt werden. Bei den resultierenden Schichten wird neben einem verbesserten Permeationsverhalten auch die Festigkeit, Wärmeformbeständigkeit und Steifigkeit verbessert, ohne dass sich Zähigkeit und Reissdehnung verschlechtern, wie das bei üblichen Füllstoffen wie Glasfasern oder Mineralien der Fall ist. Erfindungsgemäss kann daher mindestens eine der Schichten des Mehrschichtverbundes, bevorzugt aber auch die Formmasse für die Zwischenschicht auf Basis von Ethylen/Vinylalkohol-Copolymeren, in der Polymermatrix Schichtsilikate enthalten. Da Schichtsilikate sich gut quellen lassen und

sich die in den Schichtebenen vorhandenen Kationen austauschen lassen, ist es möglich, den Einbau des Minerals in das Polyamid und/oder Ethylen/Vinylalkohol-Copolymer in nanofeiner Verteilung während der Polykondensation bzw. Polymerisation, bzw. während der Verseifung (Hydrolyse) von Ethylen/Vinylacetat-Copolymer durchzuführen.

[0045] Der Anteil an Schichtsilikaten in der Polymermatrix kann 0,5 bis 50 Gew.-Teile pro 100 Gew.-Teile der Polymermatrix betragen. Als Schichtsilikate kommen z.B. Tonminerale der Montmorillonit-Reihe, wie Montmorillonit, Hectorit, Nontronit, Saponit, Vermiculit, in Frage, da diese Tone eine grosse Basenaustauscherkapazität aufweisen. Die Herstellung von Polyamid-Schichtsilikat-Nanocomposites ist bereits seit den 70er Jahren bekannt. Beispielsweise wird hier auf die DE 36 32 865 C2 verwiesen.

[0046] Was die erwähnten Additive betrifft, so wird die Menge an Polyamid in der haftvermittelnden Schicht immer wenigstens 60 Gew.-%, bevorzugt wenigstens 70 Gew.-% und besonders bevorzugt wenigstens 80 Gew.-% sein.

[0047] Die Fertigung der erfindungsgemässen Mehrschichtverbunde kann ein- oder mehrstufig erfolgen. Bei einstufigen Verfahren erfolgt die Verarbeitung der Komponenten simultan, z.B. durch (Co-)Extrusion, (Mehrkomponenten-) Spritzgiessen oder Extrusionsblasformen. Beim einstufigen Extrusionsverfahren werden beispielsweise die verschiedenen Schmelzen coextrudiert. Bei einem mehrstufigen Verfahren wird zunächst mindestens eine Komponente durch thermoplastische Verarbeitung in die gewünschte Form gebracht und dann mit den übrigen Komponenten beaufschlagt, was durch Pressen, Spritzgiessen (z.B. Hinterspritzen), Extrudieren oder Extrusionsblasformen (z.B. sequentielles Extrusionsblasformen) geschehen kann.

[0048] Es können somit erfindungsgemässe Mehrschichtrohrleitungen im Coexverfahren (simultan) oder im Ummantelungsverfahren (zweistufig) hergestellt werden. Im Ummantelungsverfahren wird mindestens eine Schicht auf ein vorkalibriertes Rohr aus inneren Schichten aufgebracht.

[0049] Die erfindungsgemässen Mehrschichtverbunde finden als Konstruktionsteile vor allem im Bereich der Maschinenbau- und Automobilindustrie Verwendung. Insbesondere finden die erfindungsgemässen Mehrschichtverbunde Verwendung als Mehrschichtrohre, bevorzugt als Kraftstoffleitungen, wie z. B. Diesel- oder Benzinleitungen, bzw. als Tankeinfüllstutzen. Es sind unter Beachtung der Vorschriften für den Lebensmittelkontakt auch Anwendungen im Lebensmittelsektor denkbar, zum Beispiel Schläuche oder Rohre zum Transport von alkoholhaltigen Getränken. Der erfindungsgemässe Mehrschichtverbund kann auch die Form eines Hohlkörpers oder Behälters haben, um darin flüssige Medien aus den erwähnten Anwendungsbereichen zu lagern, z. B. in Form einer Flasche, eines Kanisters oder als Tank, zusammengefasst unter dem Begriff Mehrschichtbehälter.

[0050] Die erfindungsgemässen Mehrschichtverbunde, insbesondere die erfindungsgemässen Kraftfahrzeugrohrleitungen, bestehen vorzugsweise aus vier Schichten, bzw. aus fünf Schichten bei einer zusätzlichen antistatischen Innenschicht.

[0051] Figur 1 zeigt schematisch eine durch Coextrusion hergestellte, vierschichtige, erfindungsgemässe Kraftstoffleitung aus Kunststoff im Querschnitt. Dabei bedeuten die Bezugszeichen:

- a: Innenschicht
- b: Barriere- und Lösungsinhibitorschicht
- c: Haftvermittler-Zwischenschicht
- d: Aussenschicht

[0052] Figur 2 zeigt graphisch die Eignung des erfindungsgemäss eingesetzten Copolyamid 6/12 als Haftvermittler.

[0053] Häufig haben Kraftstoffleitungen für Automobile eine Dimension von 8 x 1 mm, d. h. 8 mm Aussendurchmesser und eine Wandstärke von 1 mm. Eine bevorzugte erfindungsgemässe Kraftstoffleitung ist nun beispielsweise wie folgt aufgebaut, ohne die Erfindung darauf zu beschränken:

- a: Innenschicht aus einer Formmasse auf Basis von Polyamid 6; 0,2 bis 0,7 mm dick,
- b: Barriere- und Lösungsinhibitorschicht aus einer Formmasse auf Basis von einem Ethylen/Vinylalkohol-Copolymer; 0,1 bis 0,3 mm dick,
- c: Haftvermittler-Zwischenschicht auf Basis einer Formmasse aus Polyamid, ausgewählt aus der Gruppe aus Copolyamid 6/12 mit 55 bis 80 Gew.-% Polyamid 6-Anteil, Block-Copolyamid 6/12, Polyamid 612, Mischung aus Polyamid 6 und Polyamid 12 mit Verträglichkeitsvermittler und Polyamid 610; 0,05 bis 0,2 mm dick,
- d: Aussenschicht aus einer Formmasse auf Basis von Polyamid 12; 0,2 bis 0,7 mm dick.

[0054] In der Praxis wird die Dicke der einzelnen Schichten häufig variiert. Dabei muß jedoch eine Gesamtwanddicke von etwa 1 mm (oder geringfügig mehr) beachtet werden.

[0055] Im folgenden werden die durchgeführten Versuche ausführlich erläutert und zunächst die dabei eingesetzten Materialien beschrieben, ohne jedoch die Erfindung auf die verwendeten Materialien zu beschränken.

Verwendete Materialien

[0056]

a) für die Innenschicht:

- Grilon® BRZ 247 WCA: ein schlagzäh und weich gemachtes Polyamid 6 der Firma EMS-CHEMIE AG, Domat/Ems, Schweiz (geeignet ist auch der niedriger viskose Typ Grilon® BRZ 234 WCA);

b) für die Barriere- und Inhibitorschicht:

- EVAL® EP-F 101A: Ethylen/Vinylalkohol-Copolymer, ein Produkt der Firma KURARAY;

d) für die Aussenschicht:

- Grilamid® L 25 W 40 CA: ein schlagzäh und weich gemachtes Polyamid 12 der Firma EMS-CHEMIE AG, Domat/Ems, Schweiz (geeignet ist auch der Typ Grilamid® L 25 W 20 CA, der weniger Weichmacher enthält);

c) für die Haftvermittler-Zwischenschicht:

- Admer® QB 510 E: ein Polypropylen mit Maleinsäureanhydrid gepfropft, ein Produkt der Firma MITSUI;
- Grilon® A 6059M: ein Copolyamid 6/12 mit 10 Gew.-% Polyamid 6-Anteil, ein Produkt der Firma EMS-CHEMIE AG, Domat/Ems, Schweiz;
- Grilon® A 6060M: ein Copolyamid 6/12 mit 20 Gew.-% Polyamid 6-Anteil, ein Produkt der Firma EMS-CHEMIE AG, Domat/Ems, Schweiz;
- Grilon® A 6061 M: ein Copolyamid 6/12 mit 30 Gew.-% Polyamid 6-Anteil, ein Produkt der Firma EMS-CHEMIE AG, Domat/Ems, Schweiz;
- Grilon® CF 6S: ein Copolyamid 6/12 mit einem Polyamid 6-Anteil von 40 Gew.-%, ein Produkt der Firma EMS-CHEMIE AG, Domat/Ems, Schweiz;
- Grilon® CF 7: ein Copolyamid 6/12 mit einem Polyamid 6-Anteil von 55 Gew.-%, ein Produkt der Firma EMS-CHEMIE AG, Domat/Ems, Schweiz;
- Grilon® CR 8: ein Copolyamid 6/12 mit einem Polyamid 6-Anteil von 73 Gew.-%, ein Produkt der Firma EMS-CHEMIE AG, Domat/Ems, Schweiz;
- Grilon® CR 10 CA: ein Copolyamid 6/12 ähnlich wie Typ CR 8, aber modifiziert, ein Produkt der Firma EMS-CHEMIE AG, Domat/Ems, Schweiz;
- Grilon® CR 9: ein Copolyamid 6/12 mit 83 Gew.-% Polyamid 6-Anteil, ein Produkt der Firma EMS-CHEMIE AG, Domat/Ems, Schweiz;
- Zytel® 350 PHS2-NC010: ein Polyamid 612 der Firma DU PONT;
- Grilon® XS 1261: ein Polyamid 610, ein Produkt der Firma EMS-CHEMIE AG, Domat/Ems, Schweiz.
- Grilon® C XE 3813: eine Mischung aus 45 Gew.-% Polyamid 6 und 45 Gew.-% Polyamid 12 und 10 Gew.-% eines säuremodifizierten Ethylen/α-Olefin-Copolymers als Verträglichkeitsvermittler, ein Produkt der Firma EMS-CHEMIE AG, Domat/Ems, Schweiz.

[0057] Durch Coextrusion wurden die verschiedenen Schichten in Verbund gebracht. Auf einer handelsüblichen Mehrschicht-Coextrusionsanlage wurden Rohre der Dimension 8 x 1 mm hergestellt, wobei das Material für die Haftvermittlerschicht (c) variiert wurde. Dabei wurden folgende Schichtdicken eingestellt:



# EP 1 162 061 A1

- Innenschicht (a): 0,35 mm
- Schicht (b): 0,25 mm
- Schicht (c): 0,10 mm
- Aussenschicht (d): 0,30 mm

[0058] Die nachfolgende Tabelle 1 zeigt die Eignung der untersuchten Polyamiderivate als Haftvermittler zwischen Polyamid 12 (Grilamid® L 25 W 40 CA schwarz 9992) und EVOH (EVAL® EP-F 101A) und die qualitative Haftfestigkeit sowohl im Originalzustand als auch nach Dampfbehandlung.

[0059] Die Haftung wurde nach SAE-XJ2260 überprüft (visuelle Beurteilung nach mechanischer Deformation).

Tabelle 1

| Haftvermittler- Typ | Her-<br>Steller | Zusam-<br>men-<br>setzung | Tm °C | Haftung zu PA 12 |                    | Haftung zu EVOH |                    | Beurteilung                                   |
|---------------------|-----------------|---------------------------|-------|------------------|--------------------|-----------------|--------------------|---|
|                     |                 |                           |       | Orig.            | Dampf 4' bei 140°C | Orig.           | Dampf 4' bei 140°C |   |
| Admer® QB 510 E     | Mitsui          | PP+MAH<br>gepfropft       | 160   | +                | -                  | n. g.           | n. g.              | Haftung zu PA 12 ungenügend nach Dampfagerung |
| Grilon® A 6059M     | EMS             | CoPA 6/12<br>Gew.-% 10/90 | 162   | +                | n. g.              | -               | n. g.              | Haftung orig. zu EVOH ungenügend              |
| Grilon® A 6060M     | EMS             | CoPA 6/12<br>Gew.-% 20/80 | 149   | +                | n. g.              | -               | n. g.              | Haftung orig. zu EVOH ungenügend              |
| Grilon® A 6061M     | EMS             | CoPA 6/12<br>Gew.-% 30/70 | 133   | +                | n. g.              | -               | n. g.              | Haftung orig. zu EVOH ungenügend              |
| Grilon® CF 6S       | EMS             | CoPA 6/12<br>Gew.-% 40/60 | 130   | n. g.            | n. g.              | n. g.           | n. g.              | Tm zu niedrig                                 |
| Grilon® CF 7        | EMS             | CoPA 6/12<br>Gew.-% 55/45 | 155   | +                | +                  | n. g.           | n. g.              | Grosser Schrumpf nach Dampfagerung            |
| Grilon® CR 8        | EMS             | CoPA 6/12<br>Gew.-% 73/27 | 190   | +                | +                  | +               | +                  | Haftung zu PA 12 und EVOH gut                 |
| Grilon® CR 10 CA    | EMS             | CoPA 6/12<br>Gew.-% 73/27 | 190   | +                | +                  | +               | +                  | Haftung zu PA 12 und EVOH gut                 |
| Grilon® CR 9        | EMS             | CoPA 6/12<br>Gew.-% 83/17 | 200   | -                | n. g.              | +               | n. g.              | Haftung orig. zu PA 12 ungenügend             |



Tabelle 1 (fortgesetzt)

| Haftvermittler- Typ   | Her-<br>Steller | Zusam-<br>men-<br>setzung | Tm °C    | Haftung zu PA 12 |                    | Haftung zu EVOH |                    | Beurteilung                   |
|---|-----------------|---------------------------|----------|------------------|--------------------|-----------------|--------------------|-------------------------------|
|   |                 |                           |          | Orig.            | Dampf 4' bei 140°C | Orig.           | Dampf 4' bei 140°C |                               |
| Zytel® 350<br>PHS2-NC010  | Du Pont         | PA 612                    | 215      | +                | +                  | +               | +                  | Haftung zu PA 12 und EVOH gut |
| Grilon® XS 1261   | EMS             | PA 610                    | 220      | +                | +                  | +               | +                  | Haftung zu PA 12 und EVOH gut |
| Grilon® C XE 3813   | EMS             | PA 6/PA 12 + Vertr. v.    | 222/ 178 | +                | +                  | +               | +                  | Haftung zu PA 12 und EVOH gut |
| <b>Legende:</b><br>• n. g. = nicht geprüft<br>• Tm = Schmelzpunkt |                 |                           |          |                  |                    |                 |                    |                               |

[0060] Im folgenden Diagramm (Figur 2) mit der Überschrift: "CoPA 6/12 mit unterschiedlichem Zusammensetzungsverhältnis als Haftvermittler zwischen PA 12 und EVOH" ist die Eignung des erfindungsgemäss eingesetzten Copolyamid 6/12 als Haftvermittler zu Polyamid 12 und EVOH zusammengestellt. Dabei ist der Massstab der Abszisse nicht streng linear, weil der Unterschied im Zusammensetzungsverhältnis bei den CoPA 6/12-Typen, die zur Verfügung standen, nicht immer äquidistant war. Deshalb sieht die Kurve mit den effektiven Schmelzpunkten zum Teil etwas verzerrt aus. Das angegebene Zusammensetzungsverhältnis (PA 6/PA 12-Anteil) entspricht dem Verhältnis von Caprolactam zu Laurinlactam bei der Herstellung dieser statistischen Copolyamide. Zusätzlich zu den bei den Haftungsversuchen eingesetzten Typen ist im Diagramm als weitere Abstufung im Zusammensetzungs- und Schmelzpunktbereich noch eine Type eingetragen, die einen PA 6-Anteil von 80 Gew.-% hat.

[0061] Im folgenden wird in Tabelle 2 die Permeationsrate von Rohren des Standes der Technik im sogenannten Mini-SHED-Test (Sealed Housing for Evaporative Determination) im Vergleich zu einem erfindungsgemässen 4-Schicht-Rohr aufgezeigt, gemäss Test der Firma EG & G AUTOMOTIVE RESEARCH, bei welchem ein zyklisches Temperaturprofil gemäss Vorschrift CARB 95 (kalifornisches Gesetz betreffend Kohlenwasserstoff-Emissionen im Automobilbau) angewandt wurde.

Tabelle 2

| (Permeationswerte mit Prüfbedingung nach CARB 95) |                              |
|---|------------------------------|
| Rohraufbau von innen nach aussen                  | Permeation TF1 in mg/m x Tag |
| PBT/Block-CoPEA/PA12 (gemäss DE 196 43 143 A1)    | 2                            |
| PA 12/PVDF/PA 12 (allgemeiner Stand der Technik)  | 3                            |
| PA6/EVOH/CoPA 6/12 /PA12 (erfindungsgemäss)       | < 1                          |

Block-CoPEA=Block-Copolyesteramid

TF1 = Testbenzin aus: 90 % Indolen+10% Ethanol

CoPA 6/12 = Copolyamid, hergestellt aus 73 Gew.-% Caprolactam und 27 Gew.-% Laurolactam (Grilon® CR 10 CA, vgl. Tabelle 1).

[0062] Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass das erfindungsgemässe Mehrschichtrohr mit dem Aufbau von innen nach aussen: PA6/EVOH/CoPA6/12/PA12 eine sehr gute, d. h. sehr niedrige Permeationsrate aufweist.

[0063] Das erfindungsgemässe Mehrschichtrohr erfüllt die SAE J 2260 Anforderungen, wie in Versuchen der Erfinder gezeigt werden konnte. Es zeigt eine gute Extrudierbarkeit, und auch die Herstellung als Wellrohr ist möglich (so dass wenigstens Teilbereiche eine gewellte Wandung aufweisen). Hohe Schlagfestigkeit und Temperaturbeständigkeit können weiterhin dem erfindungsgemässen Mehrschichtrohr bescheinigt werden, da keine Haftvermittler auf Polyethylen- oder Polypropylenbasis verwendet werden. Weiterhin können standardisierte und erprobte Werkstoffe eingesetzt wer-

den.

[0064] Speziell hervorzuheben ist der erfindungsgemäße Vorteil der ausgezeichneten Haftung, die auch beim Thermoformen mit Dampf nicht verloren geht. In dieser Hinsicht sind die Ausführungsformen mit den beschriebenen Polyamid-Mischungen als haftvermittelnde Formmassen besonders beständig.

[0065] Durch das Dampf-Thermoformen erreicht man zudem einen weiteren Vorteil: Die Mehrschichtrohre werden flexibler, wodurch sie leichter montiert werden können. Dieser Effekt ist zwar bereits von den ähnlich aufgebauten Mehrschichtfolien aus DE 198 06 468 A1 bekannt, in der aber kein Mehrschichtverbund mit Schichtenfolge gemäß vorliegender Erfindung offenbart ist.

[0066] Überraschend ist jedoch die Tatsache, dass an mit Dampf thermogeformten, erfindungsgemäßen Mehrschichtrohren keine Verschlechterung der Barriereigenschaften (Permeation) gemessen wird, wenn das Dampf-Thermoformen unter üblichen Praxisbedingungen, d.h. nicht länger als 5 Minuten bei nicht mehr als 150°C, durchgeführt wird. Dies war aufgrund der Aussage zur Sperrwirkung von EVAL unter Wassereinfluss im eingangs zitierten Kunststoff-Taschenbuch (Saechtling) nicht zu erwarten.

[0067] Schließlich soll auch noch darauf hingewiesen werden, dass die bei der Würdigung des Standes der Technik erwähnten Probleme von EVOH, nämlich dessen Bruchempfindlichkeit und Spannungsrissanfälligkeit, bei der vorliegenden Erfindung nicht in Erscheinung traten. Dies liegt offenbar an der sehr guten Einbettung im erfindungsgemäßen Mehrschichtverbund, d.h. an der ausgezeichneten Haftung zu beiden benachbarten Polyamidschichten, welche die EVOH-Schicht optimal abstützen.

## Patentansprüche

### 1. Thermoplastischer Mehrschichtverbund, enthaltend

- mindestens eine Zwischenschicht aus einer Formmasse auf Basis von Ethylen/Vinylalkohol-Copolymeren zwischen Schichten aus Formmassen auf Basis von Polyamid,
- sowie mindestens auf einer Seite der Zwischenschicht eine Nebenschicht aus einer Formmasse auf Basis von Polyamid 12, Polyamid 11, Polyamid 1010, Polyamid 1012 oder Polyamid 1212,

**dadurch gekennzeichnet, dass** zwischen der mindestens einen Nebenschicht und der Zwischenschicht eine haftvermittelnde Schicht aus einer Formmasse auf Basis von Polyamid, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Copolyamid 6/12 mit einem Polyamid 6-Anteil von 60 bis 80 Gew.-%, Block-Copolyamid 6/12, Polyamid 612, Polyamid 610, einer Mischung aus Polyamid 6, Polyamid 12 und einem Verträglichkeitsvermittler, einer Mischung aus Polyamid 6, Polyamid 11 und einem Verträglichkeitsvermittler, angeordnet ist und wobei der Polyamid 6-Anteil in der haftvermittelnden Schicht wenigstens 60 Gew.-% beträgt.

2. Thermoplastischer Mehrschichtverbund gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Zwischenschicht aus Ethylen/Vinylalkohol-Copolymeren auf beiden Seiten über haftvermittelnde Schichten an Nebenschichten gebunden ist.

3. Thermoplastischer Mehrschichtverbund gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** er ein Mehrschichtschlauch, ein Mehrschichtrohr, das gegebenenfalls wenigstens in Teilbereichen eine gewellte Wandung aufweist, oder ein Mehrschichtbehälter ist.

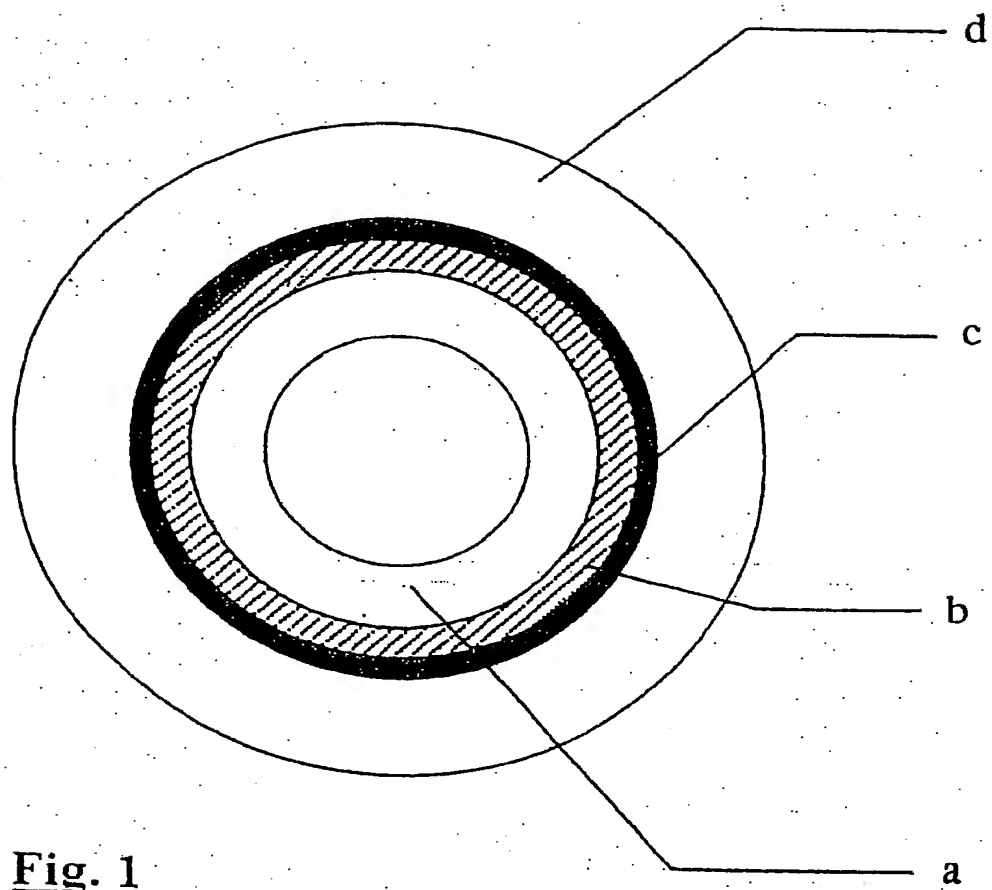
4. Thermoplastischer Mehrschichtverbund gemäß Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Formmasse für die haftvermittelnde Schicht Copolyamid 6/12 mit 65 bis 80 Gew.-% Polyamid 6-Anteil verwendet wird, wobei Copolyamid 6/12 mit 70 bis 80 Gew.-% Polyamid 6-Anteil bevorzugt ist.

5. Thermoplastischer Mehrschichtverbund gemäß Ansprüchen 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** als Formmasse für die haftvermittelnde Schicht eine Polyamidmischung aus Polyamid 6, Polyamid 12 und einem Verträglichkeitsvermittler mit einem Polyamid 6-Anteil zwischen 25 und 80 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der beiden Polyamidbestandteile in der Mischung, oder eine Polyamidmischung aus Polyamid 6, Polyamid 11 und einem Verträglichkeitsvermittler mit einem Polyamid 6-Anteil von zwischen 25 und 80 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der beiden Polyamidbestandteile in der Mischung, verwendet wird.

6. Thermoplastischer Mehrschichtverbund gemäß Ansprüchen 1 bis 3 oder 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Verträglichkeitsvermittler bei den Polyamid-Mischungen ein zur Verbesserung der Zähigkeit von Polyamiden eingesetztes schlagzähmodifizierendes Polymer, insbesondere ein Schlagzähmodifikator, Elastomer oder Kautschuk

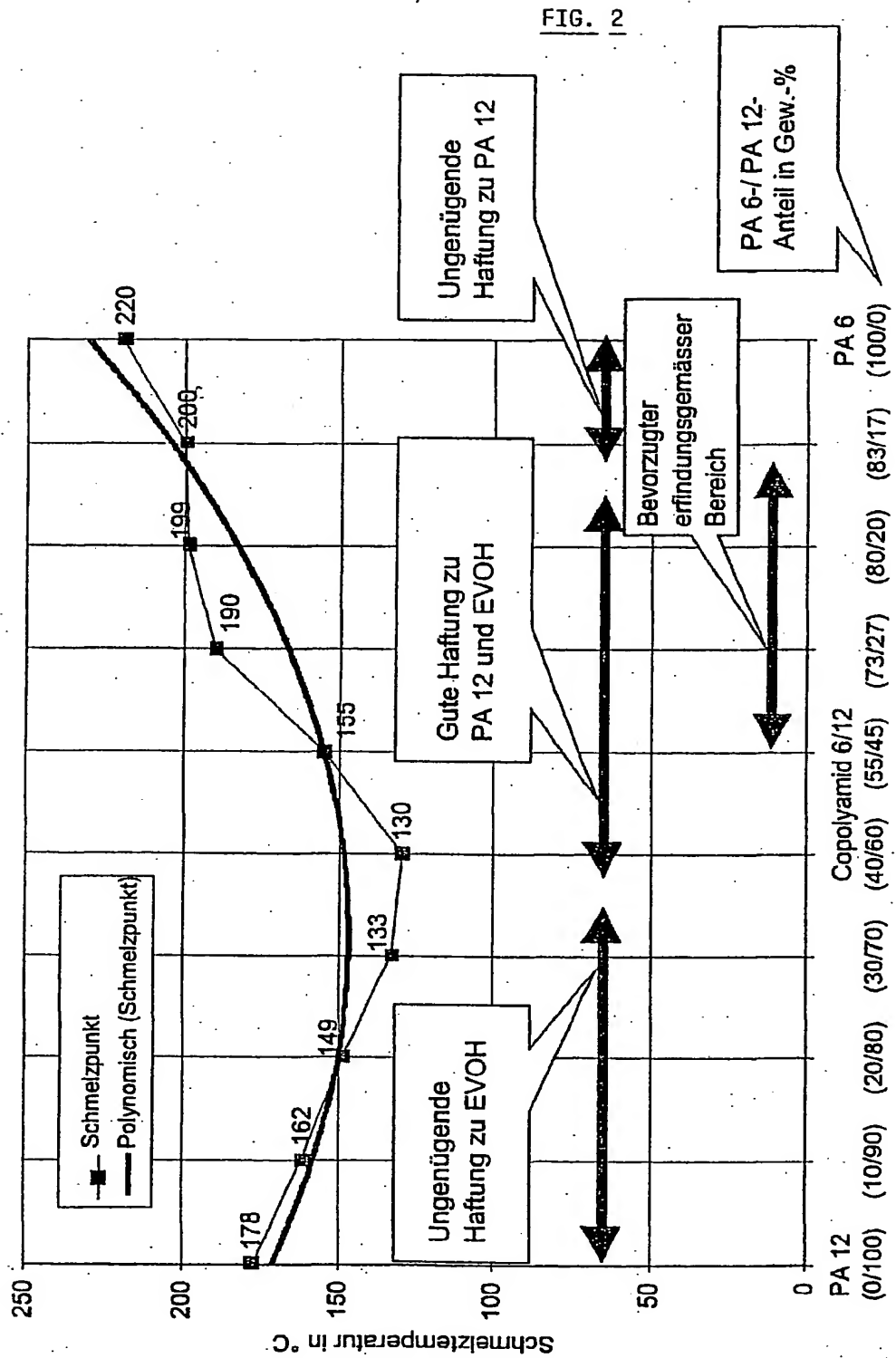
ist, wobei säuremodifizierte Ethylen/ $\alpha$ -Olefin-Copolymere bevorzugt sind, und der Verträglichkeitsvermittler insbesondere in Mengen von bis zu 30 Gew.-% in den Polyamid-Mischungen vorhanden ist.

7. Thermoplastischer Mehrschichtverbund gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polymer-Formmassen für die einzelnen Schichten, insbesondere die Formmasse für die Ethylen/Vinylalkohol-Copolymerschicht, mit Schichtsilikaten in einer Menge von 0,5 bis 50 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teilen der Polymermatrix gefüllt sind.
8. Thermoplastischer Mehrschichtverbund gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 7, **gekennzeichnet durch**
  - (a) eine Innenschicht aus einer Formmasse auf Basis von Polyamid 6, Polyamid 46, Polyamid 66, Polyamid 69, Polyamid 610 oder Polyamid 612,
  - (b) eine Zwischenschicht aus einer Formmasse auf Basis von Ethylen/Vinylalkohol-Copolymeren,
  - (c) eine zwischen der Zwischenschicht (b) und der Außenschicht (d) angeordnete und an diese grenzende haftvermittelnde Schicht aus einer Formmasse auf Basis von Polyamid, ausgewählt aus der Gruppe aus Copolyamid 6/12 mit 60 bis 80 Gew.-% Polyamid 6-Anteil, Block-Copolyamid 6/12, Polyamid 612, Polyamid 610, einer Mischung aus Polyamid 6 und Polyamid 12 mit Verträglichkeitsvermittler, insbesondere mit einem Polyamid 6-Anteil von 25 bis 80 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der beiden Polyamidbestandteile in der Mischung, einer Mischung aus Polyamid 6 und Polyamid 11 mit Verträglichkeitsvermittler, insbesondere mit einem Polyamid 6-Anteil von 25 bis 80 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der beiden Polyamidbestandteile in der Mischung, und
  - (d) eine Aussenschicht aus einer Formmasse auf Basis von Polyamid 12 oder Polyamid 11.
9. Thermoplastischer Mehrschichtverbund gemäss Anspruch 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Innenschicht (a) oder eine zusätzliche innerste Schicht auf der Basis der Polyamide von Schicht (a) Zusätze enthält, die sie elektrisch leitfähig machen, wobei Karbonfasern und/oder Leitruß bevorzugt sind.
10. Thermoplastischer Mehrschichtverbund gemäss einem der Ansprüche 3 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Mehrschichtrohr eine Kraftstoffleitung ist.
11. Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Mehrschichtverbundes in einer oder mehreren Stufen gemäss den Ansprüchen 1 bis 10 durch Spritzgiessen, Coextrusion, Extrusionsblasformen, Pressen, oder im Ummantelungsverfahren.



**Fig. 1**

# CoPA 6/12 mit unterschiedlichem Zusammensetzungsverhältnis als Haftvermittler zwischen PA 12 und EVOH





Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 01 11 3738

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE  |   |   |  |
|---|---|---|--|
| Kategorie   | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile   | Betrifft Anspruch                                     | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)  |
| D, Y  | EP 0 428 833 A (CAPRANO & BRUNNHOFER)<br>29. Mai 1991 (1991-05-29)<br>* Seite 3, Spalte 3, Zeile 26 - Zeile 39 *  | 1-3, 6, 8, 10, 11                                     | B32B27/08<br>B32B27/34<br>C09J177/00<br>C08L77/00<br>F16L11/04                       |
| Y   | EP 0 445 706 A (INVENTA AG)<br>11. September 1991 (1991-09-11)<br>* Seite 2, Zeile 45 - Zeile 53 *  | 1, 6, 8   |  |
| Y   | * Anspruch 9 *<br>* Seite 3, Zeile 14 - Zeile 29; Tabelle 1 *   | 10, 11  |  |
| Y   | US 4 407 873 A (CHRISTENSEN RONALD C ET AL)<br>4. Oktober 1983 (1983-10-04)<br>* Spalte 4, Zeile 5 - Zeile 26; Abbildung 3 *  | 1-3, 8  |  |
| Y   | US 5 706 865 A (DOUCHET JEAN-CLAUDE)<br>13. Januar 1998 (1998-01-13)<br>* Spalte 1, Zeile 56 - Zeile 65 *<br>* Spalte 2, Zeile 44 - Zeile 51 *                                  | 1, 8  |  |
| Y   | EP 0 246 102 A (GRACE W R & CO)<br>19. November 1987 (1987-11-19)<br>* Seite 3, Spalte 4, Zeile 26 - Zeile 40; Abbildungen 1, 2 *<br>* Seite 4, Spalte 5, Zeile 14 - Zeile 21 * | 1, 8  | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)<br>B32B<br>C09J<br>C08L<br>F16L<br>C08G<br>B60K |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt   |   |   |  |
| Recherchenort<br><b>MÜNCHEN</b>   |   | Abschlußdatum der Recherche<br><b>20. August 2001</b> | Prüfer<br><b>Lindner, T</b>  |
| <b>KATEGORIE DER GENANNTE DOKUMENTE</b><br>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>O : nichtschriftliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur<br>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E : älteres Patendokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument<br>& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |   |   |  |

EPO FORM 1503 (03/02) (publ.)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 11 3738

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

20-08-2001

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentedokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|---|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 0428833 A  | 29-05-1991                    | DE 4001125 C                      | 13-12-1990                    |
|   |                               | AT 114028 T                       | 15-11-1994                    |
|   |                               | AT 104412 T                       | 15-04-1994                    |
|   |                               | DE 4001126 C                      | 13-12-1990                    |
|   |                               | DE 9007303 U                      | 20-12-1990                    |
|   |                               | EP 0428834 A                      | 29-05-1991                    |
|   |                               | ES 2063875 T                      | 16-01-1995                    |
|   |                               | ES 2053036 T                      | 16-07-1994                    |
|   |                               | JP 1885000 C                      | 10-11-1994                    |
|   |                               | JP 3177683 A                      | 01-08-1991                    |
|   |                               | JP 6012152 B                      | 16-02-1994                    |
|   |                               | JP 1885001 C                      | 10-11-1994                    |
|   |                               | JP 3177684 A                      | 01-08-1991                    |
|   |                               | JP 6012153 B                      | 16-02-1994                    |
|   |                               | US 5167259 A                      | 01-12-1992                    |
|   |                               | US 5076329 A                      | 31-12-1991                    |
| EP 0445706 A  | 11-09-1991                    | DE 4006870 C                      | 04-07-1991                    |
|   |                               | JP 5229041 A                      | 07-09-1993                    |
|   |                               | KR 158699 B                       | 15-01-1999                    |
|   |                               | US 5219003 A                      | 15-06-1993                    |
| US 4407873 A  | 04-10-1983                    | AU 1734883 A                      | 09-02-1984                    |
|   |                               | DK 359483 A                       | 07-02-1984                    |
|   |                               | EP 0102738 A                      | 14-03-1984                    |
|   |                               | ES 282208 U                       | 01-03-1985                    |
|   |                               | JP 59081168 A                     | 10-05-1984                    |
| US 5706865 A  | 13-01-1998                    | FR 2712370 A                      | 19-05-1995                    |
|   |                               | AT 166144 T                       | 15-05-1998                    |
|   |                               | AU 8147494 A                      | 29-05-1995                    |
|   |                               | CN 1134743 A, B                   | 30-10-1996                    |
|   |                               | DE 69410288 D                     | 18-06-1998                    |
|   |                               | DE 69410288 T                     | 17-12-1998                    |
|   |                               | EP 0728273 A                      | 28-08-1996                    |
|   |                               | ES 2117383 T                      | 01-08-1998                    |
|   |                               | WO 9513494 A                      | 18-05-1995                    |
|   |                               | JP 9504594 T                      | 06-05-1997                    |
| EP 0246102 A  | 19-11-1987                    | AT 94138 T                        | 15-09-1993                    |
|   |                               | AU 599103 B                       | 12-07-1990                    |
|   |                               | AU 7279987 A                      | 19-11-1987                    |
|   |                               | CA 1311593 A                      | 22-12-1992                    |
|   |                               | DE 3787314 D                      | 14-10-1993                    |
|   |                               | DE 3787314 T                      | 05-01-1994                    |
|   |                               | DK 246487 A                       | 17-11-1987                    |

EPO FORM P461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82



**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 11 3738

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.  
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am  
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

20-08-2001

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 0246102 A                                       |                               | JP 2747290 B                      | 06-05-1998                    |
|  |                               | JP 62273850 A                     | 27-11-1987                    |
|  |                               | NZ 219894 A                       | 27-10-1989                    |
|  |                               | US 4729926 A                      | 08-03-1988                    |
|  |                               | ZA 8702608 A                      | 25-11-1987                    |

EPO FORM P0481

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82